OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	芳香核を末端基とするジアリールポリインの合成ならびに電子スペクトル
Author(s)	中筋, 一弘
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24565
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【7】

氏名・(本籍)	中筋一弘 (なかすじかずひろ)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2133号
学位授与の日付	昭和45年10月23日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**芳香核を末端基とするジアリールポリインの合成ならびに電子スペクトル**
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 村田 一郎 教授 金子 武夫 教授 三角 荘一 教授 湯川 泰秀

論文内容の要旨

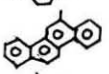
直鎖状共役系化合物の電子スペクトルにおける吸収極大波長(λ max)は不飽和結合の数、nに対して二種類の挙動をすることが知られている。その一つはポリエン、ポリイン等に代表される収束型(主に$\lambda^2 \propto n$、又は$\lambda \propto n^{\frac{1}{2}}$なる直線関係を有する。)と、もう一つは対称シアニン染料に代表される非収束型(主に$\lambda \propto n$なる直線関係を有する。)である。ところが、1960年に中川、秋山らによりポリイン化合物研究の一環として研究された1,1′-ジアントリルポリインにおいては$\lambda^2 \propto n$でなく$\lambda \propto n^2$なる直線関係を有することが見出された。このことから芳香核を末端基とするジアリールポリインにおける規則性を研究した。そしてジアリールポリインを確実な合成ルートを経て合成しその電子スペクトルを調べた。この結果現在までに12系列に及ぶジアリールポリインの合成法を確立し電子スペクトルの規則性を議論した。そして結局ジアリールポリインにおいては末端基である芳香核が微妙に規則性に影響を及ぼし$\lambda \propto n^X$ ($1 \leqq X \leqq 2$) なる新しい直線関係(規則性)を有することを見出した。もちろんこの関係はnの適当な値までは成立するが、nが更に大きくなると実測のλ maxは収束してゆき従来知られているジアルキルポリイン等の収束型と同様の関係を有するようになると考えている。

$\lambda = A\ n^X + B$

2.0 n^2 + 422

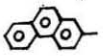
1.65n^2 + 465

3.8 $n^{1.7}$ + 426


5.8 $n^{1.6}$ + 394

10.5 $n^{1.4}$ + 352

10.8 $n^{1.4}$ + 347


13.9 $n^{1.3}$ + 333

9.0 $n^{1.5}$ + 350

15.5 $n^{1.3}$ + 319

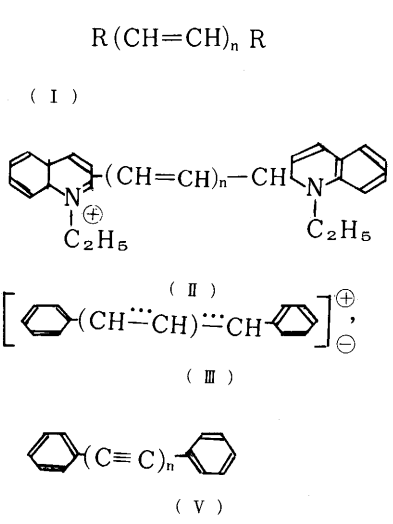
9.0 $n^{1.5}$ + 350

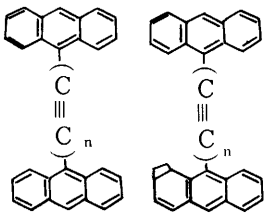
24.0 $n^{1.1}$ + 304

論文の審査結果の要旨

従来、鎖状共役系化合物の電子スペクトルの最長波長吸収極大の波長（λ）と不飽和結合の数（n）の間には2種の規則性が成立することが知られている。すなわちジフェニルポリエン、ジメチルポリエン（Ⅰ、R＝C_5H_5、CH_3）などでは$\lambda^2 \propto n$、シアニン色素たとえば（Ⅱ）、カルボニウムイオン、カルボアニオン（Ⅲ）などいわゆる電荷共鳴系化合物では$\lambda \propto n$の直線関係が成立することが知られていた。またジフェニルポリイン（Ⅴ）においてもポリエンと同様に$\lambda^2 \propto n$が成立するものと考えられてきた。しかしながら中川、秋山はジアントリルポリイン（Ⅵ）においては予期に反して$\lambda \propto n^2$の直線関係が成立することを発見した。中筋君はポリアセチレン系化合物の電子スペクトルに及ぼす芳香系末端基の影響を系統的に調べることを目的として、1，1′-ジナフチルー、2，2′-ジナフチルー、ビス（4-ビフェニリル）ー、2，2′-ジフルオレニルー、2，2′-ジピレニルーの5系列のポリアセチレン（n＝1～6）の合成法を確立し、その電子スペクトルを測定した。すでに中川，秋山らによって合成されている8系列のジアリールポリインとも比較検討した結果、極めて興味ある結果に到達した。すなわちジアリールポリインの電子スペクトルにおいては一般に$\lambda = an^X + b$の直線関係（a、bは化合物特有の定数）が成立し、nのベキ数Xは末端基の種類、ポリアセチレン鎖の結合位置により$1 \leqq X \leqq 2$の間を連続的に変化することが明らかとなった。芳香核の変化に伴なうnの漸進的変化を考えるときジフェニルポリイン（Ⅳ）は$\lambda^2 \propto n$ではなく$\lambda \propto n$と考えるのが妥当であり、事実λ、nのプロットは良い直線を与える。ジアリールポリインに見出された上述の規則性は定性的にはnの小さいときには末端基の影響が大きく、nの増大に伴ってポリイン発色団が主な寄与をするに到ると考えることができる。

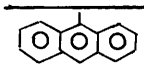
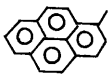
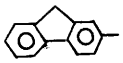
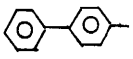
以上中筋君の研究は種々の困難を克服して、ジアリールポリインの合成法を確立し、これら化合物の電子スペクトルに新らしい規則性の存在することを見出したものであって、理学博士の学位論文として十分の価値あるものと判断する。





(Ⅵ)

R(C≡C)n R

R	X
	2.0 2
	1.7 1
	1 1.5
	1 1.5
	1 1.3
	1 1.1
	1 1.0